

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

07.09.2004

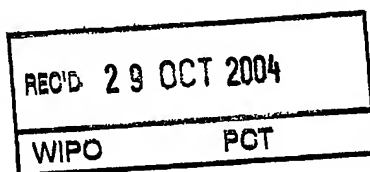
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   9 月   5 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 3 1 4 6 7 5  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 3 1 4 6 7 5 ]

出      願      人  
Applicant(s):            日立化成工業株式会社  
                             三洋電機株式会社

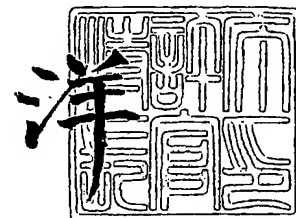


**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 0 月 1 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 9 2 2 9 0

【書類名】 特許願  
【整理番号】 HTK-774  
【提出日】 平成15年 9月 5日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C01B 31/04 101  
H01M 4/02

【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内  
【氏名】 武井 康一

【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内  
【氏名】 鈴木 清志

【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内  
【氏名】 西田 達也

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内  
【氏名】 猪俣 秀行

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内  
【氏名】 中川 弘

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内  
【氏名】 今井 克哉

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内  
【氏名】 小路 良浩

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内  
【氏名】 寺坂 雅行

【特許出願人】  
【識別番号】 000004455  
【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社

【特許出願人】  
【識別番号】 000001889  
【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100083806  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 三好 秀和  
【電話番号】 03-3504-3075

【選任した代理人】  
【識別番号】 100068342  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 三好 保男

【選任した代理人】  
【識別番号】 100100712  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 岩▲崎▼ 幸邦

【選任した代理人】  
【識別番号】 100087365  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 栗原 彰

【選任した代理人】  
【識別番号】 100100929  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 川又 澄雄

【選任した代理人】  
【識別番号】 100095500  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 伊藤 正和

【選任した代理人】  
【識別番号】 100101247  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 高橋 俊一

【選任した代理人】  
【識別番号】 100098327  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 高松 俊雄

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 001982  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0302311

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

複数の扁平状の黒鉛質微粒子が互いに非平行に集合或いは結合してなる塊状構造で、アスペクト比が5以下で、かつ細孔容積が $10 \sim 10^5 \text{ nm}$ の範囲で $400 \sim 2000 \text{ cm}^3 / \text{kg}$ である黒鉛質粒子と、

前記黒鉛質粒子の表面上に形成された炭素層と、  
を備え、前記黒鉛質粒子に対する前記炭素層の比率（重量比）が $0.001 \sim 0.01$ であることを特徴とする非水電解液二次電池用負極材。

## 【請求項 2】

平均粒子径（50%D）が $10 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下、アスペクト比が5以下、真比重が2.22以上、かさ密度が $780 \text{ kg/m}^3$ 以上 $1000 \text{ kg/m}^3$ 以下、BET法で測定される比表面積が $2.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $5.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下、および波長 $5145 \text{ \AA}$ のアルゴンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、 $R = I_{1580} / I_{1350}$ （ $I_{1580}$ はラマンスペクトルにおいて、 $1580 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ の範囲のピークP1の強度、 $I_{1350}$ は $1350 \sim 1370 \text{ cm}^{-1}$ の範囲のピークP2の強度）で示されるR値が0.2未満、であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池用負極材。

## 【請求項 3】

下記の条件で測定されたスラリーの粘度が $0.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $4.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることを特徴とする請求項1または2記載の非水電解液二次電池用負極材。

## 1) スラリー調製条件

バインダ / (バインダ + 負極材) =  $0.10$  (重量比)

(バインダ + 負極材) / (バインダ + 負極材 + 溶剤) =  $0.45$  (重量比)

バインダ: ポリ弗化ピニリデン (固有粘度 $1.1 \text{ dl/g}$ )、溶剤: N-メチル-2-ピロリドン

## 2) 粘度測定条件

せん断速度:  $4.0 \text{ sec}^{-1}$ 、温度:  $25^\circ\text{C}$

## 【請求項 4】

$33 \text{ MPa}$ の圧力印加時のかさ密度 ( $D1$ ) が $1850 \text{ kg/m}^3$ 以上であり、下式で表される圧力解除時のかさ密度の変化率が0.3以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の非水電解液二次電池用負極材。

圧力解除時のかさ密度変化率 =  $\{D2 - D3\} / D2$

$D2$ : 圧力 $97 \text{ MPa}$ 印可時かさ密度

$D3$ : 圧力解除時かさ密度

## 【請求項 5】

熱可塑性高分子化合物とこれを溶解する溶媒の混合溶液に、複数の扁平状の黒鉛質微粒子が互いに非平行に集合或いは結合してなる塊状構造で、アスペクト比が5以下である黒鉛質粒子を分散、混合する工程、

前記溶媒を除去して前記熱可塑性高分子化合物に被覆された黒鉛質粒子を作製する工程、および

前記熱可塑性高分子化合物に被覆された黒鉛質粒子を焼成する工程、  
を含むことを特徴とする非水電解液二次電池用負極材の製造方法。

## 【請求項 6】

請求項1～4記載の負極材、或いは請求項5記載の製造方法で作製された負極材を用いてなることを特徴とする非水電解液二次電池用負極。

## 【請求項 7】

請求項6に記載の負極を用いてなることを特徴とする非水電解液二次電池。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】非水電解液二次電池用負極材、その製造方法、該負極材を用いた非水電解液二次電池用負極および非水電解液二次電池

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、非水電解液二次電池負極用黒鉛質粒子及びその製造法、得られる黒鉛質粒子を用いた非水電解液二次電池及びその負極に関する。更に詳しくは、ポータブル電子機器、電気自動車、電力貯蔵用等に用いるのに好適な、放電負荷特性、サイクル特性に優れた非水電解液二次電池とそれを得るための負極、負極用黒鉛質粒子、その製造法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

負極材として用いられる黒鉛質粒子には、例えば、天然黒鉛質粒子、コークスを黒鉛化した人造黒鉛質粒子、有機系高分子材料、ピッチ等を黒鉛化した人造黒鉛質粒子、これらを粉碎した黒鉛質粒子などがある。これらの粒子は、有機系結着剤及び溶剤と混合して黒鉛ペーストとし、この黒鉛ペーストを銅箔の表面に塗布し、溶剤を乾燥させてリチウムイオン二次電池用負極として使用されている。例えば、特許文献1に示されるように、負極に黒鉛を使用することでリチウムのデンドライトによる内部短絡の問題を解消し、サイクル特性の改良を図っている。

## 【0003】

しかしながら、黒鉛結晶が発達している天然黒鉛質粒子及びコークスを黒鉛化した人造黒鉛質粒子は、c軸方向の結晶の層間の結合力が結晶の面方向の結合に比べて弱いため、粉碎により黒鉛層間の結合が切れ、アスペクト比の大きい、いわゆる鱗状の黒鉛質粒子となる。この鱗状の黒鉛質粒子は、アスペクト比が大きいため、バインダと混練して集電体に塗布して電極を作製した時に鱗状の黒鉛質粒子が集電体の面方向に配向し、その結果、黒鉛質粒子へのリチウムの吸蔵・放出の繰り返しによって発生するc軸方向の歪みにより電極内部の破壊が生じ、サイクル特性が低下する問題があるばかりでなく、放電負荷特性が悪くなる傾向がある。さらに、アスペクト比の大きな鱗状の黒鉛質粒子は比表面積が大きい、集電体との密着性が悪く、多くのバインダが必要となる問題点がある。集電体との密着性が悪いと集電効果が低下し、放電容量、放電負荷特性、サイクル特性等が低下する問題がある。また、比表面積が大きな鱗状黒鉛質粒子は、これを用いたリチウムイオン二次電池の第1回サイクル目の不可逆容量が大きいという問題がある。さらに、比表面積の大きな鱗状黒鉛質粒子は、リチウムを吸蔵した状態での熱安定性が低く、リチウムイオン二次電池用負極材料として用いた場合、安全性に問題がある。そこで、放電負荷特性、サイクル特性、第一回サイクル目の不可逆容量を改善できる黒鉛質粒子が要求されている。

## 【0004】

上記の要求を解決するものとして、扁平状の粒子を複数配向面が非平行となるように集合又は結合させてなる黒鉛質粒子（以下、非配向性黒鉛質粒子と称する）が提案されている（例えば、特許文献2等）。この非配向性黒鉛質粒子を負極材として用いたリチウムイオン二次電池は、高い放電容量を有し、且つ放電負荷特性、サイクル特性、第1回サイクル目の充放電効率に優れるためリチウムイオン二次電池に好適に使用できるものである。しかしながら、高速充電した場合の充電容量（充電負荷特性）が低いという課題があった。

【特許文献1】特公昭62-23433号公報

【特許文献2】特開平10-158005号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

黒鉛質粒子表面に低結晶性炭素を被覆することが、例えば、特開平5-307977号公報で提案されている。当該公報には充電負荷特性に対する低結晶性炭素被覆の効果は言

及されていないが、発明者らが検討した結果、上記非配向性黒鉛質粒子表面に低結晶性炭素を被覆すると充電負荷特性が向上することが明らかとなった。しかしながら、単に黒鉛質粒子表面に低結晶性炭素を被覆すると、低結晶性炭素放電容量が小さく、初回充放電時の不可逆容量が大きいことに起因する放電容量、初回充放電効率の低下が生ずる。また、プレス後の電極で剥離が生じやすいという課題が生じ、非配向性黒鉛質粒子の特長が失われ、得られる非水電解液二次電池の特性は低下する。本発明は、非配向性黒鉛質粒子の特長を維持し、充電負荷特性を向上させることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、次の各項に記載されるものに関する。

【0007】

(1) 複数の扁平状の黒鉛質微粒子が互いに非平行に集合或いは結合してなる塊状構造で、アスペクト比が5以下で、かつ細孔容積が $10 \sim 10^5 \text{ nm}$ の範囲で $400 \sim 2000 \text{ cm}^3 / \text{kg}$ である黒鉛質粒子と、前記黒鉛質粒子の表面上に形成された炭素層と、を備え、前記黒鉛質粒子に対する前記炭素層の比率(重量比)が $0.001 \sim 0.01$ であることを特徴とする非水電解液二次電池用負極材。

【0008】

(2) 平均粒子径(50%D)が $10 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下、アスペクト比が1.0以上3.0以下、真比重が2.22以上、かさ密度が $780 \text{ kg/m}^3$ 以上 $1000 \text{ kg/m}^3$ 以下、BET法で測定される比表面積が $2.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $4.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であり、波長 $5145 \text{ \AA}$ のアルゴンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、 $R = I_{1580} / I_{1350}$  ( $I_{1580}$ はラマンスペクトルにおいて、 $1580 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ の範囲のピークP1の強度、 $I_{1350}$ は $1350 \sim 1370 \text{ cm}^{-1}$ の範囲のピークP2の強度)で示されるR値が0.2未満であることを特徴とする上記(1)記載の非水電解液二次電池用負極材。

【0009】

(3) 下記の条件で測定されたスラリーの粘度が $0.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $4.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることを特徴とする上記(1)或いは(2)記載の非水電解液二次電池用負極材。

1) スラリー調製条件

バインダ / (バインダ + 負極材) =  $0.10$  (重量比)

(バインダ + 負極材) / (バインダ + 負極材 + 溶剤) =  $0.45$  (重量比)

バインダ: ポリ弗化ピニリデン (固有粘度 $1.1 \text{ dl/g}$ )、溶剤: N-メチル-2-ピロリドン

2) 粘度測定条件

せん断速度:  $4.0 \text{ sec}^{-1}$ 、温度:  $25^\circ\text{C}$

【0010】

(4)  $33 \text{ MPa}$ の圧力印加時のかさ密度(D1)が $1850 \text{ kg/m}^3$ 以上であり、下式で表される圧力解除時のかさ密度の変化率が0.3以下であることを特徴とする上記

(1) ~ (3) のいずれかに記載の非水電解液二次電池用負極材。

圧力解除時のかさ密度変化率 =  $\{D2 - D3\} / D2$

D2: 圧力 $97 \text{ MPa}$ 印可時かさ密度、D3: 圧力解除時かさ密度

【0011】

(5) 熱可塑性高分子化合物とこれを溶解する溶媒の混合溶液に、複数の扁平状の黒鉛質微粒子が互いに非平行に集合或いは結合してなる塊状構造で、アスペクト比が5以下である黒鉛質粒子を分散、混合する工程、前記溶媒を除去して前記熱可塑性高分子化合物に被覆された黒鉛質粒子を作製する工程、および前記熱可塑性高分子化合物に被覆された黒鉛質粒子を焼成する工程、を含むことを特徴とする非水電解液二次電池用負極材の製造方法。

【0012】

(6) 上記(1) ~ (4) 記載の負極材、或いは上記(5) 記載の製造方法で作製され

た負極材を用いることを特徴とする非水電解液二次電池用負極。

【0013】

(7) 上記(6)に記載の負極を用いてなることを特徴とする非水電解液二次電池。

【発明の効果】

【0014】

本発明の負極材は、放電容量、充放電効率及び充電負荷特性に優れるため、これを用いた非水電解液二次電池は、急速充電が必要なポータブル電子機器、電気自動車、電力貯蔵用等に好適である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明の非水電解液二次電池用負極材は、表面が炭素で被覆された黒鉛質粒子であり、核となる黒鉛質粒子に対する表層炭素の比率(重量比)が0.001~0.01であることを特徴とする。表層炭素の比率が0.001未満の場合、充電負荷特性の向上幅が小さい。一方、表層炭素の比率が0.01を越える場合、初回充放電効率が低下する。さらに、後述するように粒子が硬くなり、電極プレス時に弾性変形によるスプリングバックが大きくなり、プレス後に電極の剥離が起こりやすくなる。表層炭素率は、後に述べる炭素前駆体の炭化率と黒鉛質粒子に被覆した炭素前駆体の量より算出することが出来る。

【0016】

核となる黒鉛質粒子としては、塊状の人造黒鉛であることが得られた黒鉛質粒子を用いた非水電解液二次電池の特性(サイクル性、放電負荷特性等)を高めるという点で好ましく、さらに該塊状黒鉛質粒子は複数の扁平状の黒鉛質微粒子が互いに非平行に集合或いは結合した構造を有することが好ましく、さらには該黒鉛質粒子はアスペクト比が5以下であり、 $10 \sim 10^5$  nmの範囲で $400 \sim 2000 \text{ cm}^3/\text{kg}$ の細孔を有することがより好ましい。このような黒鉛質粒子の表面に炭素を被覆処理すると、負極材としてより優れたサイクル特性及び放電負荷特性が達成できる。ここでアスペクト比が5以上の黒鉛質粒子を用いた場合、本発明の炭素被覆処理で得られる黒鉛質粒子のアスペクト比も大きくなり、その結果として非水電解液二次電池のサイクル性、放電負荷特性が低下するため好ましくない。アスペクト比は、黒鉛質粒子のSEM写真より個々の粒子の長径、短径を測定し、その比から求めることができる。このようにして任意に100個の粒子を選択して求めた比の平均値としてアスペクト比を決定することができる。本発明に用いる黒鉛質粒子の $10 \sim 10^5$  nmの範囲の細孔容積は、水銀圧入法によって測定することができる。当範囲での細孔容積が $400 \text{ cm}^3/\text{kg}$ 未満の場合、放電負荷特性、放電容量が低下する傾向があり、一方 $2000 \text{ cm}^3/\text{kg}$ を越える場合には、サイクル特性が低下する傾向がある。

【0017】

上記の複数の扁平状の黒鉛質粒子が互いに非平行に集合或いは結合した構造を有し、アスペクト比が5以下であり、細孔を有する黒鉛質粒子は、例えば特開平10-158005号公報に開示されているような方法によって作製することができる。即ち、黒鉛化可能な骨材又は黒鉛と黒鉛化可能なバインダに黒鉛化触媒を添加して混合し、焼成、黒鉛化する。前記黒鉛化可能な骨材としては、フルードコークス、ニードルコークス等の各種コークス類が使用可能である。また、天然黒鉛や人造黒鉛などの既に黒鉛化されている骨材を使用しても良い。黒鉛化可能なバインダとしては、石炭系、石油系、人造等の各種ピッチ、タールが使用可能である。黒鉛化触媒としては、鉄、ニッケル、チタン、ホウ素等、これらの炭化物、酸化物、窒化物等が使用可能である。黒鉛化触媒は、黒鉛化可能な骨材又は黒鉛と黒鉛化可能なバインダの合計量100質量部に対して1~50質量部添加することが好ましい。1質量部未満であると黒鉛質粒子の結晶の発達が悪くなり、充放電容量が低下する傾向がある。一方、50質量部を超えると均一に混合することが困難となり、作業性が低下する傾向がある。焼成は前記混合物が酸化し難い雰囲気で行うことが好ましく、そのような雰囲気としては、例えば窒素雰囲気中、アルゴンガス中、真空中で焼成する方法が挙げられる。黒鉛化の温度は $2000^\circ\text{C}$ 以上が好ましく、 $2500^\circ\text{C}$ 以上であるこ

とがより好ましく、2800℃以上であることがさらに好ましい。黒鉛化の温度が2000℃未満では、黒鉛の結晶の発達が悪くなると共に、黒鉛化触媒が作製した黒鉛質粒子に残存し易くなり、いずれの場合も充放電容量が低下する傾向がある。次に、得られた黒鉛化物を粉碎する。黒鉛化物の粉碎方法については特に制限を設けないが、ジェットミル、振動ミル、ピンミル、ハンマーミル等の既知の方法を用いることができる。粉碎後の平均粒子径（メディアン径）は10～50 μmとすることが好ましい。

#### 【0018】

また、本発明の非水電解液二次電池用負極材は、平均粒子径が10 μm以上50 μm以下、アスペクト比が5以下、真比重が2.22以上、かさ密度が780 kg/m<sup>3</sup>以上1000 kg/m<sup>3</sup>以下、BET法で測定される比表面積が2.0 m<sup>2</sup>/g以上5.0 m<sup>2</sup>/g以下であり、波長5145 Åのアルゴンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、 $R = I_{1580} / I_{1350}$ （ $I_{1580}$ はラマンスペクトルにおいて、1580～1620 cm<sup>-1</sup>の範囲のピークP1の強度、 $I_{1350}$ は1350～1370 cm<sup>-1</sup>の範囲のピークP2の強度）で示されるR値が0.2未満であることを特徴とする。

#### 【0019】

平均粒子径は、レーザー回折粒度分布測定装置を用い50%Dとして測定される。平均粒子径が10 μm未満の場合、比表面積が大きくなり初回充放電効率が低下する傾向がある。一方、平均粒子径が50 μmを越える場合、電極面に凸凹が発生しやすくなり、電池の短絡の原因となることがある。

#### 【0020】

アスペクト比は、黒鉛質粒子のSEM写真より任意に抽出された100個の粒子の長径、短径を測定し、下式に従って求められた値の平均値である。アスペクト比が5を越える場合、電極とした時粒子が集電体面方向に配向しやすくなり、サイクル性、放電負荷特性が低下する。

$$\text{アスペクト比} = (\text{長径}) / (\text{短径})$$

#### 【0021】

真比重が2.22未満の場合、放電容量が低下する。

#### 【0022】

かさ密度は黒鉛質粒子を容器に入れ、粒子容積が変化しなくなるまでタップを繰り返して測定されたものをいう。かさ密度が780 kg/m<sup>3</sup>未満の黒鉛質粒子を用いて負極を作製した場合、電極塗工性が悪化、初回不可逆容量が増加する傾向がある。一方、かさ密度が1000 kg/m<sup>3</sup>を越える場合、被覆炭素量が一般に過剰であり、放電容量が低下、初回不可逆容量が増加、電極密着性が低下する傾向がある。

#### 【0023】

比表面積は液体窒素温度での窒素吸着量を測定し、BET法に従って算出される。比表面積が2.0 m<sup>2</sup>/g未満の場合、被覆炭素量が一般に過剰であり、放電容量が低下、初回不可逆容量が増加、電極密着性が低下する傾向がある。一方、比表面積が5.0 m<sup>2</sup>/gを越えることは被覆炭素が何らかの原因で多孔質化した場合に見られ、初回不可逆容量が増加する傾向があり、好ましくない。

#### 【0024】

波長5145 Åのアルゴンレーザー光を用いて測定されたラマンスペクトル中、1580～1620 cm<sup>-1</sup>の範囲のピークP1は高結晶性炭素、1350～1370 cm<sup>-1</sup>の範囲のピークP2は低結晶性炭素に対応する。本発明においてこれらのピーク高さの比（ $R = P1 / P2$ ）は0.2未満であることが好ましい。R値が0.2を越える場合、被覆炭素量が過剰であり、放電容量が低下、初回不可逆容量が増加、電極密着性が低下する傾向がある。

#### 【0025】

また、本発明の非水電解液二次電池用負極材は、当負極材を用い下記の条件で測定されたスラリーのせん断速度4 sec<sup>-1</sup>、25℃での粘度が0.5～4.0 Pa・sであることを特徴とする。



## 【0026】

バインダ／（負極材＋バインダ）＝0.1（重量比）

バインダ：ポリ弗化ビニリデン、溶剤：N－メチル－2－ピロリドン

スラリー中、全固形分濃度＝45重量%

ポリ弗化ビニリデンは固有粘度が $1.1\text{ dl/g}$ のものをを用いる。このようなポリ弗化ビニリデンは呉羽化学（株）＃1120としてN－メチル－2－ピロリドン溶液として入手可能である。スラリーは秤量した黒鉛質粒子、ポリ弗化ビニリデン及びN－メチル－ピロリドンを乳鉢中で混練して作製される。ペースト粘度は $25^{\circ}\text{C}$ で測定され、測定装置としては、例えばBROOKFIELD製、MODEL DV-IIIが使用できる。上記条件で測定されたスラリー粘度が $4.0\text{ Pa}\cdot\text{s}$ を超える場合は被覆炭素量が少ない場合に見られ、充電負荷特性の向上が不十分となる。また、塗工に適した粘度とするための溶媒量が大きくなるため、溶媒コストが大きくなる、電極の乾燥工程に大きなエネルギー及び時間がかかる等の問題が生ずる。一方、上記条件で測定されたペースト粘度が $0.5\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 未満となるような場合は被覆炭素量が過剰の場合に見られ、放電容量の低下、初回不可逆容量の増加、電極密着性の低下等の問題が生じやすくなる。

## 【0027】

また、本発明の非水電解液二次電池用負極材は、 $33\text{ MPa}$ の圧力印加時のかさ密度（ $D1$ ）が $1850\text{ kg/m}^3$ 以上であり、且つ、下式で表される圧力解除時のかさ密度の変化率が0.3以下であることを特徴とする。

## 【0028】

圧力解除時のかさ密度変化率＝ $(D2-D3)/D2$

$D2$ ：圧力 $97\text{ MPa}$ 印可時かさ密度

$D3$ ：圧力解除時かさ密度

圧力解除時のかさ密度変化率が大きいことは、圧力印可時に粒子が弾性変形をしており、圧力解除時にこの変形が開放されることを示している。 $33\text{ MPa}$ 圧力印可時のかさ密度が $1850\text{ kg/m}^3$ 未満で、圧力解除時のかさ密度変化率が0.3を超えるような負極材を用いて電極を作製した場合、プレス後に電極が剥離するという問題が発生しやすい。

## 【0029】

これらのかさ密度は、以下のようにして測定される。図1のような内径 $15\text{ mm}$ φの金型に試料負極材を $0.75\text{ g}$ 入れ、上部押し型を挿入し、機械強度試験機（例えば、島津製作所オートグラフ）を用い上部押し型に荷重を印可する。圧力 $33\text{ MPa}$ での負極材試料の厚さ（ $h1$ ）と金型内径より負極材のかさ密度 $D1$ を算出する。さらに加重を $97\text{ MPa}$ まで増加させ、この時の負極材試料の厚さ（ $h2$ ）を求め、かさ密度 $D2$ を算出する。次いで、荷重を解除した時の負極材試料の厚さ（ $h3$ ）を計測し、かさ密度 $D3$ を求め、各試料の厚さの計測では、金型の変形を予め測定し、これを補正しておく。

## 【0030】

本発明の非水電解液二次電池用負極材は、熱可塑性高分子化合物を溶解した溶液に核となる黒鉛質粒子を分散、混合し、次いで溶媒を除去して熱可塑性高分子化合物に被覆された黒鉛質粒子を作製し、これを焼成して作製することができる。

## 【0031】

熱可塑性高分子化合物は、液相經由で炭素化し、比表面積の小さな炭素を生成するため、黒鉛質粒子表面を被覆した場合、比表面積が小さくなり、初回不可逆容量の小さな負極材が得られる。

## 【0032】

熱可塑性高分子化合物としては、エチレンヘビーエンドピッチ、原油ピッチ、コールターピッチ、アスファルト分解ピッチ、ポリ塩化ビニル等を熱分解して生成するピッチ、ナフタレン等を超強酸存在下で重合させて作製される合成ピッチ等が使用できる。また、熱可塑性高分子化合物として、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール等の熱可塑性合成樹脂を用いることもできる。本発明では、熱可

塑性高分子化合物を核となる黒鉛質粒子表面に被覆するために溶液とする。この時用いる溶媒としては熱可塑性高分子化合物を溶解するものであれば特に制限はない。ピッチ類の場合には、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、ベンゼン、キノリン、ピリジン等、また、石炭乾留の際に生成する比較的低沸点の液状物の混合物（クレオソート油）も使用することができる。ポリ塩化ビニルの場合にはテトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、ニトロベンゼン等が、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール等ではアルコール類、エステル類、ケトン類等、ポリビニルアルコールでは水が使用できる。

#### 【0033】

熱可塑性高分子化合物を溶解した溶液に核となる黒鉛質粒子を分散・混合し、次いで溶媒を除去して熱可塑性高分子化合物で被覆された黒鉛質粒子を作製する。水を溶媒とする場合、溶液中での黒鉛質粒子の分散を促進、熱可塑性樹脂と黒鉛質粒子との密着性を向上させるため、界面活性剤を添加すると好適である。溶媒の除去は、常圧或いは減圧雰囲気中で加熱することによって行うことができる。溶媒除去の際の温度は、雰囲気が大気の場合、200℃以下が好ましい。200℃以上では、雰囲気中の酸素と熱可塑性高分子化合物及び溶媒（特にクレオソート油を用いた場合）が反応し、焼成によって生成する炭素量に変動、また多孔質化が進み、負極材としての本発明の特性範囲を逸脱し、所望の特性を発現できなくなる場合がある。

#### 【0034】

次いで、熱可塑性高分子化合物で被覆された黒鉛質粒子を焼成し、熱可塑性高分子化合物を炭素化することで、炭素で被覆された黒鉛質粒子を得る。この焼成に先だって、熱可塑性高分子化合物被覆黒鉛質粒子を150～300℃の温度で加熱処理しても良い。ポリビニルアルコールを用いた場合、このような加熱処理により炭素化率を増加させることができる。熱可塑性高分子化合物被覆黒鉛質粒子の焼成は、非酸化性雰囲気で行うことが好ましい。このような雰囲気は、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス雰囲気、真空雰囲気、循環された燃焼排ガス雰囲気等が挙げられる。焼成する際の最高温度は700～1400℃とすることが好ましい。700℃以下では、負極材として用いた場合、初回不可逆容量が大きくなる。一方、1400℃以上に加熱しても負極材としての性能はほとんど変化なく、生産コストの増加を引き起こす。

#### 【0035】

以上のようにして作製された炭素被覆黒鉛質粒子を、必要に応じて、解砕処理、分級処理、篩分け処理を施すことで本発明の非水電解液二次電池用負極材を得ることができる。

#### 【0036】

次に、非水電解液二次電池負極について説明する。前記負極材は、一般に、有機系結着材及び溶媒と混練して、シート状、ペレット状等の形状に成形される。有機系結着剤としては、例えばスチレン-ブタジエン共重合体、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロニトリル、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等のエチレン性不飽和カルボン酸エステル、さらに、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸や、イオン導電性の大きな高分子化合物が使用できる。さらに、負極スラリーの増粘剤として、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸（塩）、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼインなどを、前述した有機系結着剤と共に使用する場合がある。

#### 【0037】

前記イオン導電率の大きな高分子化合物としては、ポリ弗化ビニリデン、ポリエチレンオキシド、ポリエピクロヒドリン、ポリフォスファゼン、ポリアクリロニトリル等が使用できる。有機系結着剤の含有量は、負極材と有機系結着剤との混合物100質量部に対して1～20質量部含有することが好ましい。負極材は、有機系結着剤及び溶媒と混練し、粘度を調整した後、これを例えば集電体に塗布し、該集電体と一体化して非水電解液二次電池用負極とされる。集電体としては、例えばニッケル、銅等の箔、メッシュなどが使用できる。一体化は、例えばロール、プレス等の成形法で行うことができる。

## 【0038】

このようにして得られた負極は、例えば、セパレータを介して正極を対向して配置し、電解液を注入することにより、非水電解液二次電池とすることができる。非水電解液二次電池の代表例としては、リチウム二次電池が挙げられる。

## 【0039】

このようにして得られる本発明の非水電解液二次電池は、従来の炭素材料を負極に用いた非水電解液二次電池と比較して、急速充放電特性、サイクル特性に優れ、不可逆容量が小さく、安全性に優れたものとなる。

## 【0040】

本発明における非水電解液二次電池の正極に用いられる材料は特に制限はなく、例えば  $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Cr}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{VO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MoV}_2\text{O}_8$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{V}_2\text{S}_5$ 、 $\text{VS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{MoS}_3$ 、ポリアニリン、ポリピロール等の導電性ポリマー、多孔質炭素等を単独或いは混合して使用することができる。

## 【0041】

電解液としては、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  等のリチウム塩を、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、シクロペンタノン、スルホラン、3-メチルスルホラン、2, 4-ジメチルスルホラン、3-メチルー1, 3-オキサゾリジン-2-オン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ブチルメチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ブチルエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、酢酸メチル、酢酸エチル等の単体、2成分及び3成分混合物等の非水系溶剤に溶解したいわゆる有機電解液を使用することができる。

## 【0042】

セパレータとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを主成分とした不織布、クロス、微孔フィルム又はこれらを組み合わせたものを使用することができる。

## 【実施例】

## 【0043】

以下、実施例を用いて、本発明をさらに詳細に説明する。

## 【0044】

## 1. 原料黒鉛粒子作製

平均粒子径が  $5\mu\text{m}$  のコークス粉末 100 質量部、タールピッチ 40 質量部、平均粒子径が  $48\mu\text{m}$  の炭化珪素 25 質量部及びコールタール 20 質量部を混合し、 $270^\circ\text{C}$  で 1 時間混合した。得られた混合物を粉碎し、ペレット状に加圧成形、窒素中で  $900^\circ\text{C}$  で焼成、アチソン炉を用いて  $3000^\circ\text{C}$  で黒鉛化、ハンマーミルを用いて粉碎、 $200\text{mesh}$  標準篩を通過させ、黒鉛質粒子を作製した。得られた黒鉛質粒子の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真によれば、この黒鉛質粒子は、扁平状の粒子が複数配向面が非平行となるように集合又は結合した構造をしていた。得られた黒鉛質粒子の物性値を表 1 に示す。各物性値の測定方法は以下の通りである。

## 【0045】

(1) 平均粒子径: (株) 島津製作所製レーザー回折粒度分布測定装置 SALD-3000 を用い、50%D の粒子径を平均粒子径とした。

## 【0046】

(2) アスペクト比: 黒鉛質粒子の SEM 写真より任意に抽出された 100 個の粒子の長径、短径を測定し、下式に従って比を求め、その平均値をアスペクト比とした。

$$\text{アスペクト比} = \text{長径} / \text{短径}$$

## 【0047】

(3) 真比重: プタノール置換法によって測定した。

【0048】

(4) かさ密度: 200ml のガラス製メスシリンダーに黒鉛質粒子試料を入れ、タッピングし、試料容積が変化しなくなったところでの試料容積を測定し、試料重量を試料容積で除して算出した。

【0049】

(5) 面間隔 (d002): Philips 製広角 X 線回折装置を用い、Cu-K $\alpha$  線をモノクロメーターで単色化し、高純度シリコンを標準物質として測定した。

【0050】

(6) 比表面積: maicromeritics 社製 ASAP 2010 を用い、液体窒素温度での窒素吸着を多点法で測定、BET 法に従って算出した。

【0051】

(7) 細孔容積: 湯浅アイオニクス社製 オートスキャン 33 を用い、 $10 \sim 10^5$  nm の範囲の細孔容積を測定した。

【0052】

(8) ラマンスペクトルピーク強度比: 日本分光製 NRS-2100 を用い、レーザー出力 10 mW、分光器 F シングル、入射スリット幅 800  $\mu$ m、積算回数 2 回、露光時間 120 秒にて測定を行った。

【0053】

(9) スラリー粘度: 以下の組成で乳鉢を用いてスラリーを作製し、BROOKFIELD 製 MODEL DV-III を用い、せん断速度  $4 \text{ sec}^{-1}$ 、25℃で粘度を測定した。

スラリー組成

ポリ弗化ビニリデン / (ポリ弗化ビニリデン + 黒鉛質粒子) = 0.1 (重量比)

溶媒: N-メチル-2-ピロリドン、

ペースト中全固形分 (黒鉛質粒子、ポリ弗化ビニリデン) 濃度 = 45%

ポリ弗化ビニリデン: 呉羽化学製 #1120

【0054】

【表1】

表1 原料黒鉛質粒子の物性値

項目	測定値
平均粒子径 ( $\mu$ m)	20.3
アスペクト比	1.8
真比重	2.24
かさ密度 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	650
面間隔 (d002) (nm)	0.335
比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	3.5
細孔容積 ( $\text{cm}^3/\text{kg}$ )	860
ラマンスペクトルピーク強度比 (I1580/I1350)	0.11
スラリー粘度 ( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ )	3.56

【0055】

(実施例 1 ~ 4)

コールタールピッチ (軟化点 98℃、炭化率 50%) 12 g (実施例 1)、6 g (実施

例2)、3.6g(実施例3)、1.2g(実施例4)を溶解したテトラヒドロフラン溶液900gを凝縮器を取り付けたフラスコに入れ、これに表1に示した黒鉛質粒子600gを添加した。攪拌しながらウォーターバスにて沸点に加熱し、一時間、混合した。次いで黒鉛質粒子を含む溶液をロータリーエバポレータに移し、テトラヒドロフランを除去、さらに真空乾燥機を用いて100℃で1時間、乾燥してコールタールピッチ被覆黒鉛質粒子を得た。得られたコールタールピッチ被覆黒鉛質粒子を窒素流通下、20℃/hの昇温速度で1300℃まで昇温し、1時間保持して炭素被覆黒鉛質粒子とした。得られた炭素被覆黒鉛質粒子をカッターミルで解砕、250meshの標準篩を通し、負極材試料とした。コールタールピッチ単独を窒素気流中、20℃/hで1300℃まで昇温、1時間保持した場合の炭化率は49%であった。この値及びコールタールピッチ被覆量より各実施例での表層炭素率を計算したところ、それぞれ0.01(実施例1)、0.005(実施例2)、0.003(実施例3)、0.001(実施例4)であった。得られた各実施例の負極材試料の特性を表2に示す。

## 【0056】

(比較例1～3)

比較例1として、表1に示した黒鉛質粒子を負極材試料とした。また、比較例2及び3として、コールタールピッチ添加量をそれぞれ36g、0.6gとし、以下、実施例1と同様にして負極材試料を作製した。得られた各比較例の負極材試料の特性を表2に示す。

## 【0057】

## 【表2】

表2 負極材試料の特性

項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
表層炭素率	0.01	0.005	0.003	0.001	0	0.03	0.0005
平均粒子径(μm)	21.3	21.0	21.0	20.8	20.3	21.5	20.3
アスペクト比	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
真比重	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	2.22	2.24
かさ密度(kg/m <sup>3</sup> )	880	860	840	810	750	910	770
比表面積(m <sup>2</sup> /g)	2.7	2.8	2.9	3.1	3.5	2.5	3.3
R値	0.17	0.15	0.14	0.12	0.09	0.24	0.11
スラリー粘度(Pa·s)	1.20	1.83	2.20	2.91	3.56	0.7	3.4
33MPa印可時のかさ密度(kg/m <sup>3</sup> )	1920	1940	1960	1980	1990	1890	1990
圧力解除時のかさ密度変化率	0.260	0.216	0.212	0.185	0.154	0.363	0.165

## 【0058】

実施例1～4および比較例1～3の各負極材試料について、表3に示すような条件でリチウムイオン二次電池用負極としての評価を行った。これらの結果を表4に示す。

## 【0059】

【表 3】

表3 負極としての評価条件

項目		条件
セル		2極 (対極: 金属リチウム)
試料重量		8mg
電極面積		2.5 cm <sup>2</sup>
バインダー		ポリ弗化ビニリデン (呉羽化学 (株) 製、#1120)、10重量%
電極合材スラリー調製溶媒		N-メチル-2-ピロリドン
乾燥条件		110℃、5時間、大気中
電解液		1M LiPF <sub>6</sub> 、エチレンカーボネート/メチルエチルカーボネート (1/1)
充放電容量、 充放電効率測定	充電条件	定電流充電 0.2mA 定電圧充電 0V (Li/Li <sup>+</sup> )、カット電流0.02mA
	放電条件	電流 0.2mA カット電圧 1.5V (Li/Li <sup>+</sup> )
充電負荷特性測定		測定方法 ① 充放電容量測定条件で2サイクル充放電 ② 定電流充電0.2mA、0V (Li/Li <sup>+</sup> ) カット、放電0.2mA、1.5V (Li/Li <sup>+</sup> ) カット ③ 定電流充電1.5mA、0V (Li/Li <sup>+</sup> ) カット、放電0.2mA、1.5V (Li/Li <sup>+</sup> ) カット 充電負荷特性 (%) = {定電流 (1.5mA) 充放電容量 / 定電流 (0.2mA) 充放電容量} × 100

【0060】

【表 4】

表4 負極としての評価結果

項目		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
表層炭素率		0.01	0.005	0.003	0.001	0	0.03	0.0005
初回	放電容量 (Ah/kg)	361	360	362	361	363	358	360
	充放電効率 (%)	90.9	90.8	91.1	91.0	91.0	90.5	91.0
充電負荷特性(%)		41	41	40	32	28	42	30

【0061】

表4より明らかなように、本発明 (実施例1～4) は放電容量、充放電効率及び充電負荷特性に優れることが分かる。

【0062】

(実施例5～7)

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1gを溶解したイオン交換水にポリビニルアルコール (重合度1700、完全けん化型) を154g (実施例5)、76g (実施例6)、30g (実施例7) を溶解した。得られた混合水溶液と表1に示した黒鉛質粒子2000gを加熱機構を有する双腕型混練機に投入し、室温で1時間混合し、次いで120℃に温度を上げ、水を蒸発、除去しポリビニルアルコール被覆黒鉛質粒子を得た。得られたポリビニルアルコール被覆黒鉛質粒子を空气中、200℃で5時間加熱処理を行い、ポリビニルアルコールを不融化し、次いで窒素流通下、20℃/hの昇温速度で900℃まで昇温し、1時間保持して炭素被覆黒鉛質粒子とした。得られた炭素被覆黒鉛質粒子をカッ

ターミルで解砕、250 mesh の標準篩を通し、負極材試料とした。ポリビニルアルコール単独で200℃、5時間加熱処理し、上記と同じ条件(200℃、5時間)で加熱処理した場合でのポリビニルアルコールの900℃での炭化率は13%であった。これより、実施例5～7の負極材試料の表層炭素率は、それぞれ0.01(実施例5)、0.005(実施例6)、0.002(実施例7)である。実施例5～7で得られた負極材試料の特性を表5に示す。

## 【0063】

(比較例4および5)

ポリビニルアルコール添加量を462g(比較例4)、7.7g(比較例5)とした以外は実施例5と同様にして負極材試料を作製した。得られた負極材試料の表層炭素率は、それぞれ0.03(比較例4)、0.0005(比較例5)であった。各負極材試料の特性を表5に示す。

## 【0064】

## 【表5】

表5 負極材試料の特性

項目	実施例5	実施例6	実施例7	比較例4	比較例5
表層炭素率	0.01	0.005	0.002	0.03	0.0005
平均粒子径(μm)	23.5	23.0	23.2	24.0	22.5
アスペクト比	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
真比重	2.24	2.24	2.24	2.22	2.24
かさ密度(kg/m <sup>3</sup> )	970	940	880	990	770
比表面積(m <sup>2</sup> /g)	2.1	2.3	3.0	1.8	3.3
R値	0.15	0.14	0.12	0.22	0.10
スラリー粘度(Pa·s)	0.71	1.20	1.61	0.52	3.40
33MPa印可時の かさ密度(kg/m <sup>3</sup> )	1890	1870	1990	1860	1990
圧力解除時の かさ密度変化率	0.247	0.237	0.213	0.379	0.192

## 【0065】

実施例5～7、比較例4、5の各負極材試料について、表3に示すような条件でリチウムイオン二次電池用負極としての評価を行った。これらの結果を表6に示す。

## 【0066】

【表 6】

表6 負極としての評価結果

項目		実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 4	比較例 5
表層炭素率		0. 01	0. 005	0. 002	0. 03	0. 0005
初回	放電容量 (Ah/kg)	358	360	360	357	360
	充放電効率 (%)	90. 5	90. 6	90. 4	89. 8	90. 4
充電負荷特性 (%)		39	41	35	41	31

【0067】

表6より明らかなように、本発明（実施例5～7）は放電容量、充放電効率及び充電負荷特性に優れていることが分かる。

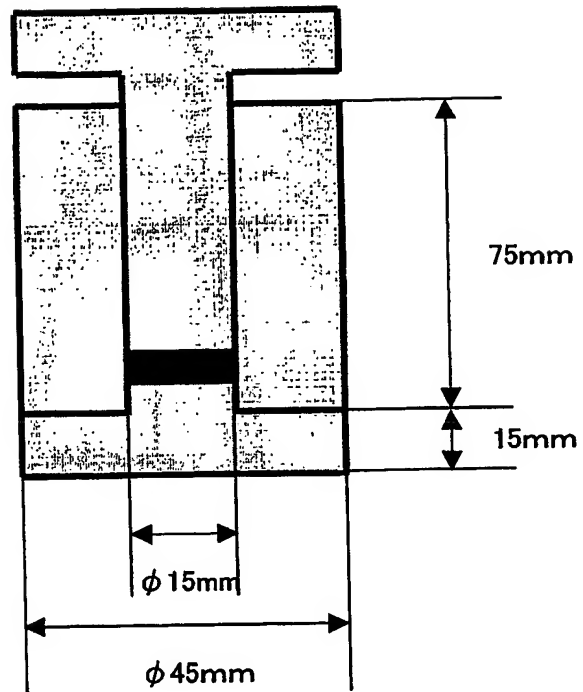
【図面の簡単な説明】

【0068】

【図1】黒鉛質粒子のかさ密度を測定する際に使用する金型の断面図。



【書類名】 図面  
【図 1】



## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】放電容量、充放電効率、および充電負荷特性に優れた非水電解液二次電池用負極材、その製造方法、該負極材を用いた非水電解液二次電池用負極および非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】複数の扁平状の黒鉛質微粒子が互いに非平行に集合或いは結合してなる塊状構造で、アスペクト比が5以下で、かつ細孔容積が $10 \sim 10^5$  nmの範囲で $400 \sim 2000 \text{ cm}^3 / \text{kg}$ である黒鉛質粒子と、前記黒鉛質粒子の表面上に形成された炭素層と、を備え、前記黒鉛質粒子に対する前記炭素層の比率（重量比）が $0.001 \sim 0.01$ であることを特徴とする非水電解液二次電池用負極材、その製造方法、該負極材を用いた非水電解液二次電池用負極および非水電解液二次電池。

【選択図】なし

特願 2 0 0 3 - 3 1 4 6 7 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 4 5 5 ]

1. 変更年月日

1 9 9 3 年 7 月 2 7 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号

氏 名

日立化成工業株式会社

特願 2 0 0 3 - 3 1 4 6 7 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 8 8 9 ]

1. 変更年月日

1 9 9 3 年 1 0 月 2 0 日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

氏 名

三洋電機株式会社